

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

543 060

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085368 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 57/05

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002931

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2004 (20.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 13 209.0 25. März 2003 (25.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETERLE, Martin [DE/DE]; Stamitzstr. 19, 68167 Mannheim (DE). PETZOLDT, Jochen [DE/DE]; Waldparkstr. 28, 68163 Mannheim (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus Joachim [DE/DE]; Bahnhofstr.82, 76297 Stutensee (DE). MARTAN, Hans [DE/DE]; Mozartstr.62, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE HETEROGENEOUSLY CATALYZED PARTIAL GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER HETEROGEN KATALYSIERTEN PARTIELLEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACRYLSÄURE

(57) Abstract: Disclosed is a method for the heterogeneously catalyzed partial gas phase oxidation of propene into acrylic acid, according to which a specifically composed initial reaction gas mixture containing propene and oxygen is oxidized on a first fixed catalyst bed having a constant or increasing volume-specific activity in the direction of flow in a first reaction stage. The resulting gas mixture of the first reaction stage, which contains acrolein, is then oxidized on a second fixed catalyst bed having an increasing volume-specific activity in the direction of flow in a second reaction stage. The molded catalyst bodies of both fixed catalyst beds have an annular shape and are respectively provided with a specific multimetal oxide composition.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein spezifisch zusammengesetztes, Propen und Sauerstoff enthaltendes, Reaktionsgasausgangsgemisch in einer ersten Reaktionsstufe an einer ersten Festbettkatalysatorschüttung mit konstanter oder in Strömungsrichtung zunehmender volumenspezifischer Aktivität oxidiert und anschliessend das Acrolein enthaltende Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe an einer zweiten Festbettkatalysatorschüttung mit in Strömungsrichtung zunehmender volumenspezifischer Aktivität oxidiert, wobei die Katalysatorformkörper beider Festbettkatalysatorschüttungen ringförmig sind und jeweils eine spezifische Multimetalloxidzusammensetzung aufweisen.

WO 2004/085368 A2

Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure

Beschreibung

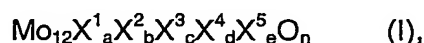
5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigsten ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis

10 $O_2:C_3H_6O \geq 1$ enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über eine erste Festbettkatalysatorschüttung (Festbettkatalysatorschüttung 1),

- deren Katalysatorformkörper ringförmig sind,
- deren Aktivmasse wenigstens ein Multimetalloxid I der allgemeinen Formel

15



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20

X^1 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Bi, Co und Ni,

X^2 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,

X^3 = wenigstens eines der beiden Elemente Fe und Cr,

X^4 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend K, Cs und Sr,

X^5 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Si, Al und Zr,

25

a = 5 bis 10,

b = ≥ 0 bis 4, bevorzugt 1 bis 4,

c = 2 bis 5,

d = 0,02 bis 0,15,

e = 0,5 bis 4 und

30

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

ist,

35

- deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die erste Festbettkatalysatorschüttung entweder konstant ist oder wenigstens einmal (kontinuierlich, oder abrupt oder stufenförmig) zunimmt, und

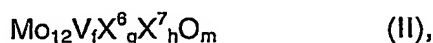
- deren Aktivmassenzusammensetzung sich über die erste Festbettkatalysatorschüttung nicht verändert,

40

2

führt, dass der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die hiermit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen ≥ 90 mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch direkte Kühlung, oder durch indirekte Kühlung oder durch direkte und indirekte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls Sekundärgas in Form von molekularem Sauerstoff, oder Inertgas, oder molekularem Sauerstoff und Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$, bevorzugt ≥ 1 enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur über eine zweite Festbettkatalysatorschüttung (Festbettkatalysatorschüttung 2),

- deren Katalysatorformkörper ringförmig sind,
- deren Aktivmasse wenigstens ein Multimetalloxid II der allgemeinen Formel



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X^6 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,
- X^7 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Sb, Cu, Ni und Fe,
- f = 1 bis 5,
- g = 1 bis 2,
- h = 1 bis 4, und
- m = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

ist,

- deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die zweite Festbettkatalysatorschüttung wenigstens einmal (kontinuierlich, oder abrupt, oder stufenförmig) zunimmt, und
- deren Aktivmassenzusammensetzung sich über die zweite Festbettkatalysatorschüttung nicht verändert,

3

führt, dass der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die Selektivität S^{AA} der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt.

- 5 Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Acryl-
ester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung
findet.

- 10 Das eingangs genannte Verfahren der partiellen heterogen katalysierten Gasphasen-
oxidation von Propen zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B. WO 01/36364).

- Eine Zielsetzung einer solchen heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation
von Propen zu Acrylsäure besteht darin, bei einmaligem Durchgang des Reaktions-
gasgemisches durch die Festbettkatalysatorschüttung unter ansonsten vorgegebenen
15 Randbedingungen eine möglichst hohe Ausbeute A^{AA} an Acrylsäure zu erzielen (das
ist die Molzahl von zu Acrylsäure umgesetztem Propen, bezogen auf die Molzahl an
eingesetztem Propen).

- Eine weiter Zielsetzung einer solchen heterogen katalysierten partiellen Gasphasen-
20 oxidation von Propen zu Acrylsäure besteht darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-
Ausbeute RZA^{AA} an Acrylsäure zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfah-
rensweise die je Stunde und Gesamtvolumen der verwendeten Festbettkatalysator-
schüttung in Litern erzeugte Gesamtmenge an Acrylsäure).

- 25 Bei gegebener Festbettkatalysatorschüttung und gegebener Belastung der Festbettka-
talsatorschüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Normlitern (= NI;
das Volumen in Litern, das die entsprechende Propenmenge bei Normalbedingungen,
d.h., bei 25 °C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reak-
tionsgasausgangsgemisches 1 pro Stunde durch einen Liter an Festbettkatalysator-
30 schüttung 1 geführt wird) sowie festliegendem Sekundärgasstrom ist die Raum-Zeit-
Ausbeute RZA^{AA} um so größer, je größer A^{AA} .

- Zur Einstellung der Belastung der Festbettkatalysatorschüttung mit Propen stehen
zwei Stellschrauben zur Verfügung. Zum einen kann bei gegebenem Propengehalt des
35 Reaktionsgasausgangsgemisches 1 die Propenlast dadurch erhöht werden, dass die
Belastung der Festbettkatalysatorschüttung mit Reaktionsgasausgangsgemisch 1 er-
höht wird. Diese Maßnahme ist jedoch insofern nachteilig, als mit zunehmender Reak-
tionsgasausgangsgemisch 1-Last der Druckverlust beim Durchgang durch die Fest-
bettkatalysatorschüttung wächst, was eine erhöhte Verdichterleistung bedingt.

4

Alternativ dazu ist bei gleichbleibender Reaktionsgasausgangsgemisch 1-Last eine Erhöhung der Propenlast dadurch möglich, dass man den Anteil des Propens im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erhöht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass einerseits das Verhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propen nicht zu klein wird, da dies die Qualität des verwendeten Multimetalloxidkatalysators beeinträchtigen kann, und dass andererseits die Explosionsgrenze des Reaktionsgasgemisches längs des Reaktionspfades nicht überschritten wird (vgl. z.B. DE-A 10232482).

Letzterem Problem versucht der Stand der Technik unter anderem dadurch abzuhefen, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 ein inertes Verdünnungsgas zugesetzt enthält. Damit meint diese Schrift primär solche Gase, die im Vorlauf der Partialoxidation wenigstens zu 95 mol-%, bevorzugt zu wenigstens 97 mol-%, oder 99 mol-% chemisch unverändert erhalten bleiben.

In den Verfahren des Standes der Technik wird als inertes Verdünnungsgas häufig auch im wesentlichen aus Stickstoff bestehendes Kreisgas verwendet. Dabei handelt es sich um Gas, das nach der Produktabtrennung (Acrylsäureabtrennung) vom Produktgasgemisch der zweiten Reaktionsstufe verbleibt und wenigstens in Teilmengen in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird. Wurde als Sauerstoffquelle, wie häufig üblich, Luft verwendet, enthält es im wesentlichen den molekularen Sauerstoff in der Luft begleitenden molekularen Stickstoff und bildet so eine kostengünstige Stickstoffquelle. Nachteilig ist jedoch, dass das Kreisgas mittels eines Verdichters auf den Ausgangsdruck des Reaktionsgasgemisches 1 rückverdichtet werden muss, um den Druckverlust beim Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung auszugleichen. Um diesen zu mindern, werden häufig ringförmige Katalysatorformkörper verwendet (vgl. DE-A 3113179 und DE-A 19948523).

Die EP-A 253409 und die EP-A 257565 offenbaren, dass bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases, das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erhöht werden kann. Sie raten jedoch davon ab, als solches inertes Verdünnungsgas in erhöhtem Ausmaß Wasserdampf (der ebenso wie molekularer Stickstoff verbreitet und kostengünstig verfügbar ist) zu verwenden, da dies in der Regel zu einer vermehrten Nebenproduktbildung an Essigsäure führe, wenngleich Wasserdampf im Unterschied zu Stickstoff auch noch den Vorteil hätte, dass er durch die Abwärme der exothermen partiellen Gasphasenoxidation kostenneutral auf den Eingangsdruck des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 gebracht werden kann und, im Unterschied zum Stickstoff der Luft, in der Regel als Nebenprodukt anfällt und zur Verfügung steht und nicht in notwendiger Weise im Kreis gefahren werden muss.

5

Statt dessen empfehlen die vorgenannten Schriften als inerte Verdünnungsgase gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie sie neben einer geringen Menge Wasserdampf auch in der WO 01/36364 zur Anwendung kommen. Dies ist jedoch insofern nachteilig, als gesättigte Kohlenwasserstoffe im Unterschied zum Stickstoff der Luft oder dem, wie
5 bereits erwähnt, in der Regel als Nebenprodukt anfallenden Wasserdampf Wertstoffe sind. Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzten Katalysatoren offenbaren weder die EP-A 253409 noch die EP-A 257565.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, die Ausbeute A^{AA} an
10 Acrylsäure im eingangs beschriebenen Verfahren zu erhöhen, ohne dazu einer erhöhten Verdichterleistung oder einer Wertstoffverwendung als inertem Verdünnungsgas zu bedürfen oder eine erhöhte Nebenproduktbildung an Essigsäure in Kauf nehmen zu müssen.

15 Als Lösung der Aufgabe wurde ein wie eingangs definiertes Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 aus

6 bis 15 Vol.-% Propen,
4 bis 30 Vol.-% (häufig 6 bis 15 Vol.-%) Wasser,
20 ≥ 0 bis 10 Vol.-% (vorzugsweise ≥ 0 bis 5 Vol.-%) von Propen,
Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedenen Bestandteilen,
so viel molekularem Sauerstoff, dass das molare Verhältnis von
enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem molekularem
Propen 1,5 bis 2,5 beträgt, und

25 als Restmenge bis zur 100 Vol.-% Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff

zusammengesetzt ist. Die Reaktionstemperatur in der ersten Reaktionsstufe beträgt
30 häufig 300 bis 380 °C und die in der zweiten Reaktionsstufe beträgt häufig 220 bis 310 °C.

Ähnliche Verfahren sind bekannt aus der EP-A 990636 und aus der EP-A 1106598. Nachteilig an diesen beiden Schriften ist jedoch, dass die angewandten Festbettkatalysatorschüttungen nicht offenbart sind. Auch die EP-A 293224 beschreibt ein Verfahren, das gewisse Ähnlichkeit zum erfindungsgemäßen Verfahren aufweist. Es wendet
35 jedoch andere Multimetallloxidmassen, andere Katalysatorformkörper und andere Verdünnungsgase an.

40 Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Multimetalloxide I solche mit

- X^1 = wenigstens eines der beiden Elemente Bi und Co,
 X^2 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,
 X^3 = Fe,
- 5 X^4 = wenigstens eines der beiden Elemente K und Cs,
 X^5 = wenigstens eines der beiden Elemente Si und Zr,
 a = 6 bis 8,
 b = ≥ 0 bis 2,5, bevorzugt 1 bis 2,5,
 c = 2 bis 4,
- 10 d = 0,04 bis 0,1,
 e = 1 bis 3 und
 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.
- 15 Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Multimetalloxide II solche mit
- X^6 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,
 X^7 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Cu und Sb,
 f = 2 bis 4,
- 20 g = 1 bis 2,
 h = 1 bis 3, und
 m = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird.
- 25 Sowohl die die Multimetalloxidaktivmassen I als auch die die Multimetalloxidaktivmassen II tragenden Katalysatorformkörper können beim erfindungsgemäßen Verfahren Vollkatalysatoren (bestehen ausschließlich aus der Multimetalloxidaktivmasse) oder Schalenkatalysatoren (enthalten die Multimetalloxidaktivmasse auf einem inerten Trä-
- 30 Verfahren in der ersten Reaktionsstufe ringförmige Vollkatalysatoren und in der zweiten Reaktionsstufe ringförmige Schalenkatalysatoren eingesetzt.
- Selbstverständlich können aber auch die Kombinationen „Schalenkatalysator / Vollkatalysator“ oder „Vollkatalysator / Vollkatalysator“ oder „Schalenkatalysator /
- 35 Schalenkatalysator“ in den beiden aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen eingesetzt werden. Ganz generell beträgt der Aktivmassenanteil bei ringförmigen Schalenkatalysatoren, in der Regel sowohl für die erste als auch für die zweite Reaktionsstufe, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%.

7

Sowohl im Fall von ringförmigen Schalenkatalysatoren als auch im Fall von ringförmigen Vollkatalysatoren betragen die Abmessungen der Ringgeometrie in beiden Reaktionsstufen bevorzugt.

- 5 - 2 bis 11 mm für den Ringaußendurchmesser,
- 2 bis 11 mm für die Ringlänge und
- 1 bis 5 mm für die Wandstärke des Rings.

10 Im Fall von ringförmigen Schalenkatalysatoren werden erfindungsgemäß solche bevorzugt (insbesondere für die zweite Reaktionsstufe), deren Trägerringe eine Länge von 2 bis 10 mm (bzw. 3 bis 6 mm), einen Außendurchmesser von 2 bis 10 mm (bzw. 4 bis 8 mm) und eine Wanddicke von 1 bis 4 mm (bzw. 1 bis 2 mm) aufweisen. Ganz besonders bevorzugt besitzen die Trägerringe die Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser). Die Dicke der auf den ringförmigen Trägerkörper als Schale aufgetragenen katalytisch aktiven Oxidmasse liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise bei 10 bis 1000 μm . Bevorzugt sind 50 bis 500 μm , besonders bevorzugt 100 bis 500 μm und ganz besonders bevorzugt 150 bis 250 μm .

20 Im Fall von ringförmigen Vollkatalysatoren werden erfindungsgemäß solche bevorzugt, (insbesondere für die erste Reaktionsstufe), für die gilt, dass der Innendurchmesser das 0,1- bis 0,7-fache des Außendurchmessers und die Länge das 0,5- bis 2-fache des Außendurchmessers beträgt.

25 Günstige erfindungsgemäß geeignete Vollkatalysatorringe (insbesondere für die erste Reaktionsstufe) haben einen Außendurchmesser von 2 bis 10 mm (bzw. 3 bis 7 mm), einen Ringinnendurchmesser von wenigstens 1,0 mm, eine Wanddicke von 1 bis 2 mm (bzw. höchstens 1,5 mm) und eine Länge von 2 bis 10 mm (bzw. 3 bis 6 mm). Häufig wird bei erfindungsgemäß geeigneten (insbesondere für die erste Reaktionsstufe) Vollkatalysatorringen der Außendurchmesser 4 bis 5 mm, der Innendurchmesser 1,5 bis 2,5 mm, die Wanddicke 1,0 bis 1,5 mm und die Länge 3 bis 6 mm betragen.

35 D.h., erfindungsgemäß geeignete (insbesondere für die erste Reaktionsstufe) Hohlzylindervollkatalysatorgeometrien sind (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) die Geometrien: 5 mm x 3 mm x 2 mm; 5 mm x 2 mm x 2 mm; 5 mm x 3 mm x 3 mm; 6 mm x 3 mm x 3 mm und 7 mm x 3 mm x 4 mm.

40 Für die erste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Katalysatorformkörper sind das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der

8

DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) als Hohlzylinder(Ring)vollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm bzw. 5 mm x 2 mm x 2 mm (jeweils Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser), das Beispiel 1 aus der DE-A 10046957 (Stöchiometrie: $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$) als Hohlzylinder(Ring)vollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm bzw. 5 mm x 2 mm x 2 mm (jeweils Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser), sowie die Schalenkatalysatoren 1,2 und 3 aus der DE-A 10063162 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$), jedoch als ringförmige Schalenkatalysatoren entsprechender Schalendicke und auf Trägerringe der Geometrie 5 mm x 3 mm x 1,5 mm bzw. 7 mm x 3 mm x 1,5 mm (jeweils Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) aufgebracht.

Für die zweite Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Katalysatorformkörper sind die Schalenkatalysatoren S1 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$) und S7 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_n$) aus der DE-A 4442346 mit einem Aktivmassenanteil von 27 Gew.-% und einer Schalendicke von 230 μm , der Schalenkatalysator aus Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$) mit einem Aktivmassenanteil von 20 Gew.-%, die Schalenkatalysatoren gemäß den Beispielen 1 bis 5 aus der DE-A 19815281, jedoch ebenso wie die vorstehend genannten Schalenkatalysatoren für die zweite Reaktionsstufe auf Trägerringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) mit einem Aktivmassenanteil von 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Schalenkatalysators) aufgebracht, sowie ein Schalenkatalysator mit zweiphasiger Aktivmasse der Stöchiometrie ($\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$) ($\text{Cu-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$)_{1,6}, und hergestellt gemäß DE-A 19736105 und mit einem Aktivmassenanteil von 20 Gew.-% auf den vorgenannten 7 mm x 3 mm x 4 mm Träger aufgebracht.

Die vorstehend für die zweite Reaktionsstufe empfohlenen Katalysatorformkörper sind für die zweite Reaktionsstufe aber auch dann geeignet, wenn man alles beibehält und nur die Trägergeometrie auf 5 mm x 3 mm x 1,5 mm abändert. Ferner können die genannten Multimetalloxide II aber auch in Form der entsprechenden Vollkatalysatorringe in der zweiten Reaktionsstufe eingesetzt werden.

Sowohl für ringförmige Schalenkatalysatoren für die erste Reaktionsstufe als auch für ringförmige Schalenkatalysatoren für die zweite Reaktionsstufe werden als ringförmige Katalysatorträger mit Vorteil Träger aus Steatit, besonders bevorzugt aus oberflächenrauem im wesentlichen unporösem Steatit, verwendet, wie sie z.B. die Fa. Ceramtec (Steatit C220) in DE herstellt. Bevorzugt wird dabei ein an Alkali armer Steatit verwendet.

Im übrigen sind erfindungsgemäß zu verwendende ringförmige Multimetalloxid I- und Multimetalloxid II-Katalysatorformkörper im Stand der Technik bekannt und können z.B. wie in der WO 01/36364 beschrieben hergestellt werden.

- 5 Dabei können die Multimetalloxid-I und die Multimetalloxid II-Aktivmassen sowohl einen einphasigen als auch einen mehrphasigen Aufbau aufweisen (vgl. z.B. DE-A 10046957 und DE-A 10046928 und darin zitierter Stand der Technik).

10 Erfindungsgemäß bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Reaktionsgasausgangsgemische 1 verwendet, die aus

- 7 bis 11 Vol.-% Propen,
6 bis 12 Vol.-% Wasser,
≥ 0 bis 5 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff
15 verschiedenen Bestandteilen,
soviel molekularem Sauerstoff, dass das molare Verhältnis von
enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem Propen 1,6
bis 2,2 beträgt, und
20 als Restmenge bis zur 100 Vol.-% Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff

zusammengesetzt sind.

- 25 Das Vorgenannte gilt insbesondere dann, wenn bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kein Sekundärgas mitverwendet wird.

Zur Bereitung der Festbettkatalysatorschüttung 1 können beim erfindungsgemäßen Verfahren nur Multimetalloxidaktivmasse aufweisende Katalysatorformkörper oder
30 auch weitgehend homogene Gemische aus Multimetalloxidaktivmasse aufweisenden Katalysatorformkörpern und keine Multimetalloxidaktivmasse aufweisenden, sich bezüglich der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation im wesentlichen inert verhaltenden, Formkörpern (Verdünnungsformkörper) verwendet werden. Als Materialien für solche inerten Formkörper kommen prinzipiell alle diejenigen in Betracht,
35 die sich auch als Trägermaterial für erfindungsgemäß geeignete Schalenkatalysatoren eignen. Als solche Materialien kommen z.B. poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid, Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat oder der bereits erwähnte Steatit in Betracht.

Die Geometrie solcher inerter Verdünnungsformkörper kann im Prinzip beliebig sein. D.h., es können beispielsweise Kugeln, Polygone, Vollzylinder oder auch, wie die Aktivmasse aufweisenden Katalysatorformkörper, Ringe sein. Erfindungsgemäß bevorzugt wird man als inerte Verdünnungsformkörper solche wählen, deren Geometrie
5 derjenigen der mit ihnen zu verdünnenden Katalysatorformkörper entspricht (vorgenannte Aussagen gelten so auch für zur Bereitung der Festbettkatalysatorschüttung 2 verwendbare weitgehend homogene Gemische aus Multimetalloxidaktivmasse aufweisenden Katalysatorformkörpern und Verdünnungsformkörpern).

10 Erfindungsgemäß wesentlich ist, dass sich die chemische Zusammensetzung der verwendeten Aktivmasse über die Festbettkatalysatorschüttung 1 nicht verändert. D.h., die für einen einzelnen Katalysatorformkörper verwendete Aktivmasse kann zwar ein Gemisch aus verschiedenen Multimetalloxiden I sein, für alle Katalysatorformkörper der Festbettkatalysatorschüttung 1 ist dann jedoch das gleiche Gemisch zu verwenden.
15

Die volumenspezifische (d.h., die auf die Einheit des Volumens normierte) Aktivität kann in einfacher Weise dadurch verringert werden, dass man eine Grundmenge von einheitlich hergestellten Katalysatorformkörpern mit Verdünnungsformkörpern homogen verdünnt. Je höher der Anteil der Verdünnungsformkörper gewählt wird, desto
20 geringer ist die in einem bestimmten Volumen der Schüttung enthaltene Aktivmasse bzw. Katalysatoraktivität.

Eine in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die Festbettkatalysatorschüttung 1 wenigstens einmal zunehmende volumenspezifische Aktivität lässt sich für
25 das erfindungsgemäße Verfahren somit in einfacher Weise z.B. dadurch einstellen, dass man die Schüttung mit einem hohen Anteil an inerten Verdünnungsformkörpern bezogen auf eine Sorte von Katalysatorformkörpern beginnt, und dann diesen Anteil an Verdünnungsformkörpern in Strömungsrichtung entweder kontinuierlich oder wenigstens einmal oder mehrfach abrupt (z.B. stufenförmig) verringert. Lässt man den
30 Anteil an Verdünnungsformkörpern konstant oder werden überhaupt keine Verdünnungsformkörper in der Festbettkatalysatorschüttung 1 mitverwendet, resultiert eine konstante volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die Festbettkatalysatorschüttung 1. Eine Zunahme der volumenspezifischen Aktivität ist aber auch z.B. dadurch möglich, dass man bei gleichbleibender Geometrie und Aktivmassenart eines Schalenkatalysatorformkörpers die Dicke der auf dem Träger aufgetragenen Aktivmassenschicht erhöht oder in einem Gemisch aus Schalenkatalysatoren mit gleicher Geometrie aber mit unterschiedlichem Gewichtsanteil der Aktivmasse den Anteil an Katalysatorformkörpern mit höherem Aktivmassengewichtsanteil steigert. Analoge Wirkung lässt sich auch z.B. dadurch erzielen, dass
35
40

man in Mischungen aus Vollkatalysatoren und aus Schalenkatalysatoren (bei identischer Aktivmasse) in entsprechender Weise das Mischungsverhältnis verändert. Selbstredend lassen sich die beschriebenen Varianten auch kombiniert anwenden.

- 5 Im Normalfall wird beim erfindungsgemäßen Verfahren weder innerhalb der Festbettkatalysatorschüttung 1 noch innerhalb der Festbettkatalysatorschüttung 2 in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches die volumenspezifische Aktivität einmal abnehmen.
- 10 Vorab und/oder im Anschluß an die Festbettkatalysatorschüttung 1 können sich ausschließlich aus Inertmaterial (z.B. nur Verdünnungsformkörpern) bestehende Schüttungen befinden (sie werden in dieser Schrift begrifflich nicht der Festbettkatalysatorschüttung 1 zugerechnet, da sie keine Formkörper enthalten, die Multimetalloxidaktivmasse aufweisen). Dabei können die für die Inertschüttung verwendeten Verdünnungsformkörper die gleiche Geometrie wie die in der Festbettkatalysatorschüttung 1
- 15 verwendeten Katalysatorformkörper aufweisen. Die Geometrie der für die Inertschüttung verwendeten Verdünnungsformkörper kann aber auch von der vorgenannten Geometrie der Katalysatorformkörper verschieden sein (z.B. kugelförmig anstatt ringförmig).
- 20 Erfindungsgemäß bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Festbettkatalysatorschüttung 1 in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches wie folgt strukturiert.
- 25 Zunächst auf einer Länge von 10 bis 60 %, bevorzugt 10 bis 50 %, besonders bevorzugt 20 bis 40 % und ganz besonders bevorzugt 25 bis 35 % (d.h. z.B. auf einer Länge von 0,70 bis 1,50 m, bevorzugt 0,90 bis 1,20 m), jeweils der Gesamtlänge der Festbettkatalysatorschüttung 1, ein homogenes Gemisch aus Katalysatorformkörpern und Verdünnungsformkörpern (wobei beide vorzugsweise im wesentlichen die gleiche Geometrie aufweisen), wobei der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper (die Mas-
- 30 sendichten von Katalysatorformkörpern und von Verdünnungsformkörpern unterscheiden sich in der Regel nur geringfügig) normalerweise 5 bis 40 Gew.-%, oder 10 bis 40 Gew.-%, oder 20 bis 40 Gew.-%, oder 25 bis 35 Gew.-% beträgt. Im Anschluß an diese erste Zone der Festbettkatalysatorschüttung 1 befindet sich dann erfindungsgemäß vorteilhaft bis zum Ende der Länge der Festbettkatalysatorschüttung 1 (d.h., z.B.
- 35 auf einer Länge von 2,00 bis 3,00 m, bevorzugt 2,50 bis 3,00 m) entweder eine nur in geringerem Umfang (als in der ersten Zone) verdünnte Schüttung der Katalysatorformkörper, oder, ganz besonders bevorzugt, eine alleinige (unverdünnte) Schüttung derselben Katalysatorformkörper, die auch in der ersten Zone verwendet worden sind.
- 40 Das vorgenannte trifft insbesondere dann zu, wenn in der Festbettkatalysatorschüttung

12

1 als Katalysatorformkörper Vollkatalysatorringe oder Schalenkatalysatorringe (insbesondere jene, die in dieser Schrift als bevorzugt genannt werden) eingesetzt werden. Mit Vorteil weisen im Rahmen der vorgenannten Strukturierung sowohl die Katalysatorformkörper als auch die Verdünnungsformkörper beim erfindungsgemäßen Verfahren
5 im wesentlichen die Ringgeometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) auf.

In entsprechender Weise wie die volumenspezifische Aktivität der Festbettkatalysatorschüttung 1 variiert werden kann, kann auch die volumenspezifische Aktivität der
10 Festbettkatalysatorschüttung 2 variiert werden. Dabei kann sich vorab und/oder im Anschluß an die eigentliche Festbettkatalysatorschüttung 2 wiederum eine entsprechende Inertschüttung befinden. Eine Konstanz der volumenspezifischen Aktivität innerhalb der Festbettkatalysatorschüttung 2 (wie sie innerhalb der Festbettkatalysatorschüttung 1 erfindungsgemäß möglich ist) ist beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch ausgeschlossen.
15

Erfindungsgemäß bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Festbettkatalysatorschüttung 2 in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches wie folgt strukturiert.

20 Zunächst auf einer Länge von 10 bis 60 %, bevorzugt 10 bis 50 %, besonders bevorzugt 20 bis 40 % und ganz besonders bevorzugt 25 bis 35 % (d.h., z.B. auf einer Länge von 0,70 bis 1,50 m, bevorzugt 0,90 bis 1,20 m), jeweils der Gesamtlänge der Festbettkatalysatorschüttung 2, ein homogenes Gemisch aus Katalysatorformkörpern und
25 Verdünnungsformkörpern (wobei beide vorzugsweise im wesentlichen die gleiche Geometrie aufweisen), wobei der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper (die Massendichten von Katalysatorformkörpern und von Verdünnungsformkörpern unterscheiden sich in der Regel nur geringfügig) normalerweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% beträgt. Im
30 Anschluß an diese erste Zone der Festbettkatalysatorschüttung 2 befindet sich dann erfindungsgemäß vorteilhaft bis zum Ende der Länge der Festbettkatalysatorschüttung 2 (d.h., z.B. auf einer Länge von 2,00 bis 3,00 m, bevorzugt 2,50 bis 3,00 m) entweder eine nur in geringerem Umfang (als in der ersten Zone) verdünnte Schüttung der Katalysatorformkörper, oder, ganz besonders bevorzugt, eine alleinige Schüttung derselben
35 Katalysatorformkörper, die auch in der ersten Zone verwendet worden sind.

Das Vorgenannte trifft insbesondere dann zu, wenn in der Festbettkatalysatorschüttung 2 als Katalysatorformkörper Schalenkatalysatorringe eingesetzt werden (insbesondere jene, die in dieser Schrift als bevorzugt angeführt werden). Mit Vorteil weisen
40 im Rahmen der vorgenannten Strukturierung sowohl die Katalysatorformkörper bzw.

deren Trägerringe als auch die Verdünnungsformkörper beim erfindungsgemäßen Verfahren im wesentlichen die Ringgeometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) auf.

- 5 Anwendungstechnisch zweckmäßig kann die Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. in einem mit der Festbettkatalysatorschüttung 1 (sowie gegebenenfalls dieser vorangehenden und/oder nachfolgenden Inertschüttungen) beschickten Rohrbündelreaktor, wie er z.B. in der EP-B 700714 beschrieben ist, erfolgen.

10

- D.h., in einfachster Weise befindet sich in den einzelnen Metallrohren eines Rohrbündelreaktors jeweils die vorgenannte Beschickung und um die Metallrohre wird ein Temperaturmedium (Einzonenfahrweise), in der Regel eine Salzschnmelze, geführt. Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch können dabei im einfachen Gleich- oder Gegenstrom geführt werden. Die Salzschnmelze (das Temperiermedium) kann aber auch über den Reaktor betrachtet mäanderförmig um die Rohrbündel geführt werden, so dass lediglich über den gesamten Reaktor betrachtet ein Gleich- oder Gegenstrom zur Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches besteht. Die Strömungsgeschwindigkeit des Temperiermediums (Wärmeaustauschmittels) wird dabei üblicherweise so bemessen, dass der Temperaturanstieg (bedingt durch die Exothermie der Reaktion) des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor ≥ 0 bis 10°C , häufig ≥ 2 bis 8°C , oft ≥ 3 bis 6°C beträgt. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in den Rohrbündelreaktor beträgt in der Regel 300 bis 360°C , häufig 300 bis 340°C .

25

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

30

- Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt (vor allem bei Anwendung der in dieser Schrift genannten Ringgeometrien) in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 21 bis 26 mm. Ihre Länge liegt typisch bei 2 bis 4 m, häufig bei 2,5 bis 3,5 m. Davon werden erfindungsgemäß normalerweise wenigstens 60 %, häufig wenigstens 75 % von der Festbettkatalysatorschüttung 1 belegt. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit mehr als

40

40000 Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, dass der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290). Einen für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Rohrbündelreaktor offenbaren auch die DE-A 10131126, die DE-A 10137768, die DE-A 10135498 und die DE-A 10232967.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 der Festbettkatalysatorschüttung 1 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt. Diesem Zweck kann z.B. eine einer Festbettkatalysatorschüttung vorausgehende Schüttung mit Inertmaterial dienen.

Selbstredend kann die erste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt werden, wie er z.B. in den DE-A's 19910508, 19948523, 19910506 und 19948241 beschrieben ist. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

D.h., in einfachster Weise befindet sich die erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysatorschüttung 1 (eventuell mit vor- und/oder nachangeordneten Inertschüttungen) in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone. D.h., in einfachster Weise umströmt z.B. ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A,B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die erste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumset-

15

zung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert ≥ 90 mol-%, oder ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-% oder mehr vollzieht.

- 5 Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

- 10 Die beiden Salzbad A,B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

- 15 Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

- 25 Zweckmäßigerweise wird auch bei der Zweizonenfahrweise das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 der Festbettkatalysatorschüttung 1 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.

- 30 Üblicherweise sind auch in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 21 bis 26 mm. Ihre Länge beträgt zweckmäßig 2 bis 4 m, bevorzugt 2,5 bis 3,5 m. In jeder Temperaturzone belegt die Festbettkatalysatorschüttung 1 wenigstens 60 % bzw. wenigstens 75 %, oder wenigstens 90 % der Länge der Zone. Die gegebenenfalls verbleibende Restlänge wird gegebenenfalls von einer Inertschüttung belegt. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 35 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, dass der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstlie-

genden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).

5 Als Wärmeaustauschmittel eignen sich auch für die Zweizonenfahrweise insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

10 In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, dass die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone (bedingt durch die Exothermie der Reaktion) um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

20 Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 340°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens $\geq 0^\circ\text{C}$, oder wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

25 Bei hohen Propenlasten liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

30 Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

35 Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 330 bis 370°C und besonders vorteilhaft 340 bis 370°C.

40 Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert

sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen A,B auch ein Wärmetauscher angebracht werden.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, dass für eine Durchführung der Reaktionsstufe 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreakortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382098 beschrieben gestaltet werden.

Erfindungsgemäß hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das die erste Reaktionsstufe verlassende Produktgasgemisch vor dem Eintritt in die zweite Reaktionsstufe abzukühlen, um so eine Nachvollverbrennung von Teilen des in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Acroleins zu unterdrücken. Üblicherweise wird dazu zwischen die beiden Reaktionsstufen ein Nachkühler geschaltet. Dies kann im einfachsten Fall ein indirekter Rohrbündelwärmeüberträger sein. Das Produktgasgemisch wird dabei in der Regel durch die Rohre geführt und um die Rohre wird ein Wärmetauschermedium geführt, dessen Art der für die Rohrbündelreaktoren empfohlenen Wärmetauschermedien entsprechen kann. Mit Vorteil ist das Rohrrinnere mit inerten Füllkörpern (z.B. Spiralen aus Edelstahl, Ringe aus Steatit, Kugeln aus Steatit etc.) gefüllt. Solbige verbessern den Wärmeaustausch und fangen gegebenenfalls aus der Festbettkatalysatorschüttung der ersten Reaktionsstufe sublimierendes Molybdäntrioxid vor einem Eintritt desselben in die zweite Reaktionsstufe ab. Es ist von Vorteil, wenn der Nachkühler aus mit Zinksilicatfarbe beschichtetem rostfreiem Stahl gefertigt ist.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-% betragen. Die in der ersten Reaktionsstufe bei einfachem Durchgang resultierende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung wird dabei erfindungsgemäß zusammen regelmäßig ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-%, häufig ≥ 95 mol-% oder ≥ 96 mol-% bzw. ≥ 97 mol-% betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 von ≥ 80 NI/l·h, oder von ≥ 100 NI/l·h, oder von ≥ 120 NI/l·h, oder von ≥ 140 NI/l·h, oder von ≥ 165 NI/l·h, oder von ≥ 170 NI/l·h bzw. ≥ 175 NI/l·h oder ≥ 180 NI/l·h, aber auch für Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 von ≥ 185 NI/l·h, oder ≥ 190 NI/l·h bzw. ≥ 200 NI/l·h oder ≥ 210 NI/l·h sowie für Belastungswerte von ≥ 220 NI/l·h oder ≥ 230 NI/l·h bzw. ≥ 240 NI/l·h oder ≥ 250 NI/l·h.

Mit zunehmender Propenbelastung ist die beschriebene Zweizonenfahrweise gegenüber der beschriebenen Einzonenfahrweise in der ersten Reaktionsstufe bevorzugt.

- 5 Die bis zu 10 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedenen Bestandteile des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 können z.B. Kohlendioxide wie CO und CO₂, in Kreisgas enthaltenes Acrolein und/oder Acrylsäure aber auch gesättigte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Propan sein. Mit zunehmender Propenbelastung erweist es sich als günstig, z.B. Propan als inertes Verdünnungsgas mitzuverwenden.
- 10 Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung der ersten Festbettkatalysatorschüttung 600 NI/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren bei Werten ≤ 300 NI/l·h, häufig bei Werten ≤ 250 NI/l·h.
- 15 Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar, das Reaktionsgasgemisch wird durchgesaugt) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck in der ersten Reaktionsstufe bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5
- 20 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der ersten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.
- Als Quelle für den in der ersten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft in Betracht.
- 25 Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe im bereits erwähnten Nachkühler auf eine Temperatur von 210 bis 290°C, häufig 230 bis 280°C oder 250 bis 270°C abgekühlt. Dabei kann die Abkühlung des Produktgasgemisches der ersten Reaktionsstufe durchaus auf Temperaturen erfolgen,
- 30 die unterhalb der Temperatur der zweiten Reaktionsstufe liegen. Die beschriebene Nachkühlung ist jedoch keineswegs zwingend und kann insbesondere dann in aller Regel entfallen, wenn der Weg des Produktgasgemisches von der ersten Reaktionsstufe in die zweite Reaktionsstufe kurz gehalten wird. Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren ferner so verwirklicht, dass man den Sauerstoffbedarf in der
- 35 zweiten Reaktionsstufe nicht bereits durch einen entsprechend hohen Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 deckt, sondern den benötigten Sauerstoff im Bereich zwischen erster und zweiter Reaktionsstufe zugibt. Dies kann vor, während, nach und/oder zur Nachkühlung erfolgen. Als Quelle für den in der zweiten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommen sowohl reiner Sauerstoff als auch
- 40 Gemische aus Sauerstoff und Inertgas, z.B. Luft oder an molekularem Stickstoff

5 entreicherte Luft (z.B. ≥ 90 Vol-% O_2 , ≤ 10 Vol-% N_2) in Betracht. Die Zugabe der Sauerstoffquelle erfolgt regelmäßig in auf den Reaktionsdruck komprimierter Form. Selbstredend kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Sauerstoffbedarf in der zweiten Reaktionsstufe bereits durch einen entsprechend hohen Sauerstoffbedarf in der ersten

Der Acroleinanteil im so erzeugten Reaktionsgasausgangsgemisch 2 kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 5 bis 15 Vol-%, häufig bei 6 bis 11 Vol-% bzw. 7 bis 10 Vol-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

10

Erfindungsgemäß muß das molare Verhältnis von O_2 :Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 $\geq 0,5$ bzw. ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig wird das molare Verhältnis von O_2 :Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1,5 bis 2,0 betragen. Der im

15 Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Wasserdampf sowie der in der ersten Reaktionsstufe gebildete Wasserdampf sind beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches 2. Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren mit einem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 vorliegenden Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Sonstige-Volumenverhältnis (NI) von 1:(0,9 bis 1,3):(2,5

20 bis 3,5):(10 bis 12) ausführen.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der zweiten Reaktionsstufe wie in der Reaktionsstufe 1 sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck

25 in der zweiten Reaktionsstufe erfindungsgemäß bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der zweiten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.

Ebenso wie die erste Reaktionsstufe kann die zweite Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einfacher Weise in einem mit der Festbettkatalysatorschüttung 2 beschickten Rohrbündelreaktor, wie er z.B. in der EP-A 700893 beschrieben ist, durchgeführt werden. Der Festbettkatalysatorschüttung 2 vorausgehende und/oder nachfolgende Inertschüttungen können die Beschickung ergänzen.

35 D.h., in einfachster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator 2 sowie die gegebenenfalls mitverwendeten Inertschüttungen in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre wird ein Temperiermedium (Einzonenfahrweise), in der Regel eine Salzschnmelze geführt. Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch können dabei im einfachen Gleich- oder Gegenstrom geführt

40 werden. Das Temperiermedium kann aber auch über den Reaktor betrachtet mäander-

20

förmig um die Rohrbündel geführt werden, so dass lediglich über den gesamten Reaktor betrachtet ein Gleich- oder Gegenstrom zur Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches besteht. Der Volumenstrom des Temperiermediums (Wärmeaustauschmittels) wird dabei üblicherweise so bemessen, dass der Temperaturanstieg (bedingt durch die Exothermie der Reaktion) des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor ≥ 0 bis 10°C , häufig ≥ 2 bis 8°C , oft ≥ 3 bis 6°C beträgt. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in den Rohrbündelreaktor beträgt in der Regel 230 bis 300°C , häufig 245 bis 285°C bzw. 255 bis 275°C . Als Wärmeaustauschmittel eignen sich dabei die gleichen fluiden Temperiermedien, wie sie bereits für die erste Reaktionsstufe beschrieben worden sind.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 der Festbettkatalysatorschüttung 2 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt. Für die Dimensionierung der Kontaktrohre, das Kontaktrohrmaterial, die Kontaktrohranzahl und ihre Beschickung mit Festbettkatalysatorschüttung 2/Inertschüttung gilt das für den Rohrbündelreaktor der ersten Reaktionsstufe Gesagte.

In der Regel wird eine Einzonenfahrweise der ersten Reaktionsstufe mit einer Einzonenfahrweise der zweiten Reaktionsstufe kombiniert, wobei die relative Stromführung von Reaktionsgasgemisch und Temperiermedium in beiden Stufen identisch gewählt wird.

Selbstverständlich kann aber auch die zweite Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in entsprechender Weise wie die erste Reaktionsstufe als zwei räumlich aufeinander folgende Reaktionszonen C, D realisiert werden, wobei die Temperatur der Reaktionszone C (gemeint ist damit stets die Temperatur des eintretenden Salzbadess bzw. allgemein Wärmeträgers) zweckmäßig 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone D 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens $\geq 0^{\circ}\text{C}$, oder wenigstens $\geq 5^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Temperatur der Reaktionszone C liegt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone C bis zu einem Acroleinumsatz von 65 bis 80 mol-%. Außerdem liegt die Temperatur der Reaktionszone C mit Vorteil bei 245 bis 260°C . Die Temperatur der Reaktionszone D liegt bei hohen Acroleinlasten vorzugsweise 5 bis 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone C und beträgt vorteilhaft 260 bis 285°C . Auch für die Zweizonenfahrweise der zweiten Reaktionsstufe gilt bezüglich des Reaktors für die Dimensionierung der Kontaktrohre, das Kontaktrohrmaterial, die Kontaktrohranzahl und ihre Beschickung mit Festbettkatalysator 2/Inertschüttung das für den Zweizonenrohrbündelreaktor der ersten Reaktionsstufe Gesagte.

40

21

- Je höher die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so mehr ist die Zweizonenfahrweise gegenüber der Einzonenfahrweise bevorzugt und umso größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 40°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D kann erfindungsgemäß bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.
- 10 Generell kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der auf den einfachen Durchgang der zweiten Reaktionsstufe bezogene Acroleinumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren ≥ 92 mol-%, oder ≥ 94 mol-%, oder ≥ 96 mol-%, oder ≥ 98 mol-% und häufig sogar ≥ 99 mol-% betragen. Die Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Acrolein, kann dabei regelmäßig ≥ 92 mol-%, bzw. ≥ 94 mol-%, häufig ≥ 95 mol-% oder ≥ 96 mol-% bzw. ≥ 97 mol-% betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für Acroleinbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 2 von ≥ 80 NI/l·h, oder von ≥ 100 NI/l·h, oder von ≥ 120 NI/l·h, oder von ≥ 140 NI/l·h bzw. ≥ 150 NI/l·h, oder von ≥ 160 NI/l·h bzw. ≥ 170 NI/l·h, oder ≥ 175 NI/l·h bzw. ≥ 180 NI/l·h, aber auch bei Acroleinbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 2 von ≥ 185 NI/l·h, oder von ≥ 190 NI/l·h bzw. ≥ 200 NI/l·h, oder ≥ 210 NI/l·h sowie bei Belastungswerten ≥ 220 NI/l·h, oder ≥ 230 NI/l·h bzw. 240 NI/l·h, oder ≥ 250 NI/l·h.

- 25 Erfindungsgemäß bevorzugt, wird zwischen der ersten und der zweiten Reaktionsstufe kein nur aus Inertgas bestehendes Sekundärgas zudosiert.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung der zweiten Festbettkatalysatorschüttung den Wert von 600 NI/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Acroleinbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten ≤ 300 NI/l·h, häufig bei Werten ≤ 250 NI/l·h.

35 In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung der zweiten Festbettkatalysatorschüttung etwa 10 NI/l·h, häufig etwa 20 bzw. 25 NI/l·h unterhalb der Propenbelastung der ersten Katalysatorschüttung liegen. Dies ist primär darauf zurückzuführen, dass in der ersten Reaktionsstufe sowohl Umsatz als auch Selektivität zu Acrolein in der Regel nicht 100 % erreichen. Ferner wird der Sauerstoffbedarf der zweiten Reaktionsstufe üblicherweise durch Luft als Sekundärgas gedeckt. Mit

22

zunehmender Acroleinbelastung ist die beschriebene Zweizonenfahrweise gegenüber der ausgeführten Einzonenfahrweise in der zweiten Reaktionsstufe bevorzugt.

- Beachtenswerterweise kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, selbst bei höchsten Propen- und Acroleinbelastungen in der Regel bei Werten ≥ 83 mol-%, häufig bei ≥ 85 mol-% oder ≥ 88 mol-%, oft bei ≥ 90 mol-% oder ≥ 93 mol-% liegen.
- 10 In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines für die zweite Reaktionsstufe erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224
- 15 und der DE-A 2903582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.
- D.h., in einfacher Weise befindet sich die erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysatorschüttung 2 (gegebenenfalls einschließlich der Inertschüttungen) in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone.
- 25 D.h., in einfacher Weise umströmt z.B. ein Salzbad C diejenigen Abschnitte der Rohre (die Reaktionszone C), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes im Bereich von 55 bis 85 mol.-% vollzieht und ein Salzbad D umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone D), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen C,D weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).
- 35 Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die Reaktionsstufe 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad D umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert von ≥ 92

23

mol.-%, oder ≥ 94 mol.-%, oder ≥ 96 mol.-%, oder ≥ 98 mol.-%, und häufig sogar ≥ 99 mol.-% oder mehr vollzieht.

5 Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone D hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone C. Die Temperatur des Heißpunktmaximums der Reaktionszone D liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone C.

10 Die beiden Salzbäder C, D können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone C eine Gleichströmung und in der Reaktionszone D eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

15 Selbstredend kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze noch eine Querströmung überlagern, so dass die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohr-
20 bündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Zweizonen-Rohrbündelreaktoren (ebenso wie in den Rohrbündelreaktoren der Einzonenfahrweise) die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr
25 Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Ihre Länge beträgt zweckmäßig 3 bis 4, bevorzugt 3,5 m. In jeder Temperaturzone belegt die Festbettkatalysatorschüttung 2 wenigstens 60 %, bzw. wenigstens 75 %, oder wenigstens 90 % der Länge der Zone. Die gegebenenfalls verbleibende Restlänge wird gegebenenfalls von einer Inertschüttung belegt. Anwendungstechnisch zweckmäßig be-
30 läuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, dass der Abstand
35 der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. EP-B 468290).

40 Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kalium-

nitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

5 In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufe so gewählt, dass die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

10 Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C beträgt bei einer erfindungsgemäßen Zweizonenfahrweise in der zweiten Reaktionsstufe normalerweise 230 bis 270°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D beträgt dabei erfindungsgemäß normalerweise einerseits 250 bis 300°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens $\geq 0^\circ\text{C}$, oder wenigstens $\geq 5^\circ\text{C}$ oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels.

20 Bei hohen Acroleinlasten liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D bevorzugt 5 bis 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone C bzw. D kann erfindungsgemäß aber auch bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperatur aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D sein. Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C bei 245 bis 260°C und die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone D bei 260 bis 285°C.

25 Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen C, D auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen C, D auch ein Wärmetauscher angebracht werden.

30 Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, dass für eine Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustausch-

25

mittel der Reaktionszone D eine Teilmenge an die Reaktionszone C abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines zu kalten Reaktionsgasausgangsgemisches 2 oder eines kalten Kreisgases zu bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382 098 beschrieben gestaltet werden.

Selbstredend können beim erfindungsgemäßen Verfahren zwei Einzonenrohrbündelreaktoren für die beiden Reaktionsstufen auch zu einem auf andere Art und Weise zu betreibenden einzelnen Zweizonenreaktor verschmolzen werden, wie es z. B. in der DE-C 2830765, in der EP-A 911313 sowie in der EP-A 383 224 beschrieben ist. In diesem Fall wird die erste Reaktionsstufe in der ersten Reaktionszone und die zweite Reaktionsstufe in der zweiten Reaktionszone des Zweizonenrohrbündelreaktors verwirklicht.

In völliger Entsprechung können auch ein Einzonenrohrbündelreaktor und ein Zweizonenrohrbündelreaktor oder zwei Zweizonenrohrbündelreaktoren zu jeweils einem einzigen Rohrbündelreaktor verschmolzen werden, der dann drei bzw. vier Temperaturzonen aufweist und z. B. in der WO 01/36364 beschrieben ist.

In diesem Fall kann z. B. die erste Reaktionsstufe in der ersten Reaktionszone und die zweite Reaktionsstufe in den beiden nachfolgenden Reaktionszonen des Dreizonenrohrbündelreaktors durchgeführt werden. Alternativ kann z. B. die erste Reaktionsstufe in den ersten beiden Reaktionszonen und die zweite Reaktionsstufe in den beiden nachfolgenden Reaktionszonen des Vierzonenrohrbündelreaktors durchgeführt werden u.s.w.. Die Salzbadtemperatur der einzelnen Temperaturzonen kann dabei wie im Fall der voneinander räumlich getrennten Rohrbündelreaktoren beschrieben gestaltet werden. Normalerweise befindet sich in diesen Fällen zwischen der Festbettkatalysatorschüttung 1 und der Festbettkatalysatorschüttung 2 eine Inertschüttung. Allerdings kann auf eine solche Zwischeninertschüttung auch verzichtet werden. Die Länge der Reaktionsrohre entspricht in den Verschmelzungsfällen vielfach der Summe der Längen der nicht verschmolzenen Rohrbündelreaktoren. Selbstredend kann das erfindungsgemäße Verfahren auch analog zur in den Schriften EP-A 990636 und EP-A 1106598 beschriebenen Verfahrensweisen ausgeführt werden.

Es überrascht, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren relativ zu den nächstliegenden Verfahren des Standes der Technik die Ausbeute A^{AA} an Acrylsäure erhöht ist, ohne dass es zu dieser Erhöhung einer erhöhten Verdichterleistung oder einer Wertstoffverwendung als inertem Verdünnungsgas bedarf oder dass damit eine erhöhte Nebenproduktbildung an Essigsäure einhergeht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird selbstredend keine reine Acrylsäure sondern ein Produktgasgemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z. B. Grundabtrennung durch fraktionierende Kondensation oder durch Absorption in ein wässriges oder in ein organisches Lösungsmittel sowie nachfolgende rektifikative und/oder kristallisative Abtrennung aus Kondensat oder Absorbat) abgetrennt wird. Nicht umgesetztes Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas kann in die erste Reaktionsstufe rückgeführt werden.

- 10 Als Roh-Propen eignet sich für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. Propen der Qualität „polymer grade“ und der Qualität „chemical grade“, wie es z.B. in der DE-A 10254279 beschrieben ist.

- 15 Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz und Selektivität, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz U an Edukt (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}}{\text{Molzahl eingesetztes Edukt}} \times 100;$$

$$\text{Selektivität S der Produktbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Edukt umgesetzt zu Produkt}}{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}} \times 100;$$

20

$$\text{Ausbeute A an Produkt (\%)} = (S \cdot U) / 100.$$

Beispiele und Vergleichsbeispiele

- 25 I. Einkontaktrohrversuch

A) Allgemeiner Versuchsaufbau

Reaktor für die erste Reaktionsstufe

- 30 Der Reaktor bestand aus einem doppelwandigen Zylinder aus Edelstahl (zylindrisches Führungrohr, umgeben von einem zylindrischen Außenbehälter). Die Wanddicken betragen überall 2 bis 5 mm.

- 35 Der Innendurchmesser des äußeren Zylinders betrug 91 mm. Der Innendurchmesser des Führungrohres betrug ca. 60 mm.

27

Oben und unten war der doppelwandige Zylinder durch einen Deckel beziehungsweise Boden abgeschlossen.

5 Das Kontaktrohr (400 cm Gesamtlänge, 26 mm Innendurchmesser, 30 mm Außendurchmesser, 2 mm Wandstärke, Edelstahl) war im zylindrischen Behälter so untergebracht, dass es am oberen bzw. unteren Ende desselben (abgedichtet) durch den Deckel bzw. Boden jeweils gerade herausragte. Das Wärmeaustauschmittel (Salzschmelze, bestehend aus 53 Gew.-% Kaliumnitrat, 40 Gew.-% Natriumnitrit und 7 Gew.-% Natriumnitrat) war im zylindrischen Behälter eingeschlossen. Um über die
10 gesamte im zylindrischen Behälter befindliche Kontaktrohlänge (400 cm) möglichst gleichmäßige thermische Randbedingungen an der Außenwand des Kontaktrohres zu gewährleisten, wurde das Wärmeaustauschmittel mittels einer Propellerpumpe umgepumpt.

15 Durch eine auf den Außenmantel aufgebrachte elektrische Heizung konnte die Temperatur des Wärmeaustauschmittels auf das gewünschte Niveau geregelt werden. Im übrigen bestand Luftkühlung.

20 Reaktorbeschickung: Über den Erststufenreaktor betrachtet wurden Salzschmelze und das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 im Gleichstrom geführt. Das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 trat unten in den Erststufenreaktor ein. Es wurde jeweils mit einer Temperatur von 165°C ins Reaktionsrohr geführt.

25 Die Salzschmelze trat unten mit einer Temperatur $T^{\text{ein}} = 320^\circ\text{C}$ in das zylindrische Führungsrohr ein und oben mit einer Temperatur T^{aus} aus dem zylindrischen Führungsrohr aus, die bis zu 2°C oberhalb von T^{ein} lag.

30 Kontaktrohrbeschickung:
(von unten nach oben) Abschnitt A: 90 cm Länge
Vorschüttung aus Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4-5 mm.

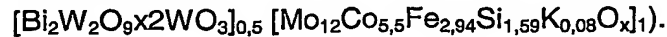
35 Abschnitt B: 100 cm Länge
Katalysatorbeschickung mit einem homogenen Gemisch aus 30 Gew.-% an Steatitringen der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Vollkatalysator aus Abschnitt C.

40

28

Abschnitt C: 200 cm Länge

Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (5 mm x 3 mm x 2 mm = Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957 (Stöchiometrie:



Abschnitt D: 10 cm Länge

Nachschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser)

Zwischenkühlung und eventuell Sauerstoffzwischen einspeisung (Luft als Sekundärgas)

Das den ersten Festbettreaktor verlassende Produktgasgemisch wurde zum Zweck der Zwischenkühlung (indirekt mittels Luft) durch ein Verbindungsrohr (40 cm Länge, 26 mm Innendurchmesser, 30 mm Außendurchmesser, 2 mm Wandstärke, Edelstahl, umwickelt mit 1 cm Isoliermaterial) geführt, das auf einer Länge von 20 cm zentriert untergebracht, mit einer Inertschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) beschickt und unmittelbar an das Erststufenkontaktrrohr angeflanscht war.

Das Produktgasgemisch trat in allen Fällen mit einer Temperatur von mehr als 320 °C in das Verbindungsrohr ein und verließ es mit einer oberhalb von 200 °C und unterhalb von 270 °C gelegenen Temperatur.

Am Ende des Verbindungsrohres konnte dem abgekühlten Produktgasgemisch je nach Bedarf auf den Druck des Produktgasgemisches komprimierte Luft zudosiert werden. Das resultierende Gasgemisch wurde unmittelbar in das Zweitstufenkontaktrrohr geführt, an welchem das oben genannte Verbindungsrohr mit seinem anderen Ende ebenfalls angeflanscht war.

Reaktor für die zweite Reaktionsstufe

Es wurde ein Kontaktrrohr-Festbettreaktor verwendet, der mit jenem für die erste Reaktionsstufe baugleich war. Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch wurden über den Reaktor betrachtet im Gleichstrom geführt. Die Salzschnmelze trat unten ein, das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 ebenfalls. Die Eintrittstemperatur T^{ein} der Salzschnmelze

wurde so eingestellt, dass sich in allen Fällen ein Acroleinumsatz von $99,3 \pm 0,1$ mol-% bei einfachem Durchgang ergab. T^{aus} der Salzschmelze lag bis zu 2 °C oberhalb von T^{ein} .

Die Kontaktrohrbeschickung (von unten nach oben) war:

5

Abschnitt A: 70 cm Länge

Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

10 Abschnitt B: 100 cm Länge

Katalysatorbeschickung mit einem homogenen Gemisch aus 45 Gew.-% an Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Schalenkatalysator aus Abschnitt C.

15 Abschnitt C: 200 cm Länge

Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (7 mm x 3 mm x 4 mm = Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) Schalenkatalysator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

20 Abschnitt D: 30 cm Länge

Nachschüttung aus Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4-5 mm.

Abtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der zweiten Reaktionsstufe

25

Das aus der zweiten Reaktionsstufe kommende Produktgasgemisch wurde mittels Wasser das 350 gew.ppm Hydrochinon (HQ) als Polymerisationsinhibitor enthielt (Temperatur = 4 °C) in einem Venturi-Abscheider (gleichen im Aufbau den Venturi-Rohren und beschleunigen das Gasgemisch an der engsten Stelle des Venturi-

30 Rohres, spritzen gleichzeitig das Kühlwasser ein und mischen intensiv im hohe Druckverluste ergebenden turbulenten Strömungsfeld; nachgeschaltete Abscheider scheiden die Flüssigphase ab) einer Direktkühlung unterworfen und das dabei resultierende Gemisch einem Flüssigphasenabscheider zugeführt. Über einen Wärmetauscher wurde die abgeschiedene wässrige Phase in den Venturi-Abscheider rückgeführt (360 l/h).

35 Überschüssige wässrige Phase wurde kontinuierlich abgeführt.

Das auf eine Temperatur von 30 °C abgekühlte Produktgasgemisch wurde von unten in eine Absorptionskolonne geführt, die 11 Glocken-Böden in äquidistanter Anordnung enthielt (Bodenabstand: 54 mm; Bodendurchmesser: 12 mm) und dem Gegenstrom

30

von 0,55 kg/h mittels HQ stabilisierten Wassers als Absorptionsmittel ausgesetzt (am Kolonnenkopf mit einer Temperatur von 2 °C aufgegeben). Dem Kolonnensumpf wurden stündlich 1,7 kg einer ca. 40 gew.-%igen wässrigen Acrylsäure entnommen. Das die Absorptionskolonne am Kopf verlassende Restgas wurde je nach Bedarf der
5 Verbrennung zugeführt und/oder als Kreisgas zur Bildung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 verwendet (über einen Kompressor zum Reaktor der ersten Reaktionsstufe rückgeführt).

10 **B) In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 erzielte Ergebnisse**

1. (Beispiel)

Die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 lautete:

15

7,1 Vol.-% Propen,
10,4 Vol.-% Wasser,
0,5 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedene Bestandteile,

20 molares Verhältnis von enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem Propen = 1,73, und als Restmenge molekularer Stickstoff.

Die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 betrug 150 NI/h. Sauerstoffquelle war Luft. Es wurde keine Luft als Sekundärgas zugesetzt. Je mol Propen enthielt das Reaktionsgasausgangsgemisch 3,6 mol Kreisgas. Die Ausbeute A^{AA} (im die
25 zweite Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisch) betrug 89,3 %. Die an der selben Stelle detektierte Essigsäure-Nebenproduktausbeute betrug 1,44 %.

Propenumsatz (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,8 %.

30

Selektivität der Acroleinbildung und der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,2 %.

Acroleinumsatz (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 99,3 %.

35

S^{AA} (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 94,8 %.

2. (Vergleichsbeispiel)

40 Die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 lautete:

5,3 Vol.-% Propen,
2,4 Vol.-% Wasser,
0,66 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedene Bestandteile,
5 molares Verhältnis von enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem Propen =
1,73 , und
als Restmenge molekularer Stickstoff.

10 Die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 betrug 150 NI/l·h. Sauerstoff-
quelle war Luft. Es wurde keine Luft als Sekundärgas zugesetzt. Je mol Propen ent-
hielt das Reaktionsgasausgangsgemisch 8 mol Kreisgas. Die Ausbeute A^{AA} (im die
zweite Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisch) betrug 88,8 %. Die an der
selben Stelle detektierte Essigsäure-Nebenproduktausbeute betrug 1,45 %.

15 Propenumsatz (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,5 %.

Selektivität der Acroleinbildung und der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen
(Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,0 %.

20 Acroleinumsatz (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 99,3 %.

S^{AA} (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 94,6 %.

3. (Beispiel)

25

Die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 lautete:

7,1 Vol.-% Propen,
10,2 Vol.-% Wasser,
30 0,5 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedene Bestandteile,
molares Verhältnis von enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem Propen =
1,73, und
als Restmenge molekularer Stickstoff.

35 Im Unterschied zum Beispiel und Vergleichsbeispiel betrug die Verdünnung im Ab-
schnitt B der zweiten Reaktionsstufe lediglich 30 Gew.-%.

Die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 betrug 130 NI/l·h. Sauerstoff-
quelle war Luft. Es wurde keine Luft als Sekundärgas zugesetzt.

40

32

Je mol Propen enthielt das Reaktionsgasausgangsgemisch 4 mol Kreisgas.

Die Ausbeute A^{AA} (im die zweite Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisch) betrug 89,5 %.

5 Propenumsatz (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,6 %.

Selektivität der Acroleinbildung und der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,3 %.

10 Acroleinumsatz (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 99,3 %.

S^{AA} (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 94,7 %.

4. (Beispiel)

15

Es wurde wie in „3.“ gearbeitet. Das molare Verhältnis von im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenem molekularem Sauerstoff zu darin enthaltenem Propen betrug jedoch 1,23 anstelle von 1,73. Dafür wurde dem Reaktionsgasgemisch zwischen Ausgang Zwischenkühlung und Eintritt in die zweite Reaktionsstufe als Sekundärgas auf

20 Reaktionsdruck verdichtete Luft mit einer Temperatur von 160°C zugeführt. Die zugeführte molare Sekundärluftmenge war das 2,78-fache der im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenen molaren Menge an Propen.

Die Ausbeute A^{AA} (im die zweite Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisch) betrug 89,1 %.

25

Propenumsatz (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 97,7 %.

Selektivität der Acroleinbildung und der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen (Ausgang erste Reaktionsstufe) = 96,9 %.

30

Acroleinumsatz (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 99,4 %.

S^{AA} (Ausgang zweite Reaktionsstufe) = 94,7 %.

35

Die vorstehenden Beispiele und das Vergleichsbeispiel sind wie beschrieben auch dann erfindungsgemäß durchführbar, wenn man die Länge des Abschnitts C in der zweiten Reaktionsstufe in einem in entsprechender Weise verlängerten oder verkürzten Reaktionsrohr auf 2,25 m verlängert oder auf 1,50 m verkürzt. Dabei kann man

40 problemlos z. B. T^{ein} der ersten Reaktionsstufe im Bereich von 315 bis 325 °C variieren

33

und T^{ein} der zweiten Reaktionsstufe kann z. B. im Bereich von 270 °C bis 280 °C variiert werden. Ferner kann dabei auch der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 z. B. zwischen 4 Vol.-% und 12 Vol.-% variiert werden.

5 II. Vielkontaktrohrversuch

A) Verfahren der zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure in zwei hintereinandergeschalteten Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren

10

1. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen in der ersten Stufe

15

Wärmeaustauschmittel: Salzschnmelze, bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat und 40 Gew.-% Natriumnitrit.

Material der Kontaktrohre: ferritischer Stahl.

20

Abmessungen der Kontaktrohre: 3200 mm Länge;
25 mm Innendurchmesser;
30 mm Außendurchmesser;
(Wandstärke: 2,5 mm).

25

Anzahl der Kontaktrohre im Rohrbündel: 25500.

30

Reaktor: Zylinderförmiger Behälter eines Durchmessers von 6800 mm; ringförmig angeordnetes Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum.

Durchmesser des zentralen freien Raumes: 1000 mm. Abstand der am weitesten außen liegenden Kontaktrohre zur Behälterwand: 150 mm. Homogene Kontakrohrverteilung im Rohrbündel (6 äquidistante Nachbarrohre pro Kontakrohr).

35

Kontakrohrteilung: 38 mm.

40

Die Kontaktrohre sind mit ihren Enden in Kontakrohrböden der Dicke 125 mm abdichtend befestigt und münden mit ihren Öffnungen in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundenen Haube.

Zuführung des Wärmeaustauschmittels zum Rohrbündel:

34

Das Rohrbündel ist durch drei zwischen den Kontaktrohrböden längs derselben aufeinanderfolgend angebrachte Umlenkscheiben (Dicke jeweils 10 mm) in 4 äquidistante (jeweils 730 mm) Längsabschnitte (Zonen) geteilt.

- 5 Die unterste und die oberste Umlenkscheibe weisen Ringgeometrie auf, wobei der Ringinnendurchmesser 1000 mm beträgt und der Ringaußendurchmesser sich bis zur Behälterwand abdichtend erstreckt. Die Kontaktrohre sind an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt. Vielmehr ist eine Spaltbreite $< 0,5$ mm aufweisende Spalte so belassen, daß die Querströmungsgeschwindigkeit der Salzschnmelze innerhalb einer
- 10 Zone möglichst konstant ist.

Die mittlere Umlenkscheibe ist kreisförmig und erstreckt sich bis zu den am weitesten außen liegenden Kontaktrohren des Rohrbündels.

- 15 Die Kreisführung der Salzschnmelze wird durch zwei Salzpumpen bewerkstelligt, von denen jede eine Rohrbündellängshälfte versorgt.

Die Pumpen drücken die Salzschnmelze in einen um den Reaktormantel unten angebrachten Ringkanal, der die Salzschnmelze über den Behälterumfang verteilt. Durch im

20 Reaktormantel befindliche Fenster gelangt die Salzschnmelze im untersten Längsabschnitt zum Rohrbündel. Die Salzschnmelze fließt dann der Vorgabe der Umlenkscheibe folgend in der Abfolge

- von außen nach innen,
- 25
- von innen nach außen,
 - von außen nach innen,
- 30
- von innen nach außen,

im wesentlichen mäanderförmig, über den Behälter betrachtet, von unten nach oben. Durch im obersten Längsabschnitt um den Behälterumfang angebrachte Fenster sammelt sich die Salzschnmelze in einem oberen um den Reaktormantel angebrachten

35 Ringkanal und wird nach Abkühlung auf die ursprüngliche Eintrittstemperatur durch die Pumpen wieder in den unteren Ringkanal gedrückt.

Reaktorbeschickung:

40 Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch werden über den Reaktor betrachtet im Gegenstrom geführt. Die Salzschnmelze tritt unten ein, das Reaktionsgasgemisch oben. Die Eintrittstemperatur der Salzschnmelze beträgt am Anfang ca. 337°C . Die Austrittstemperatur der Salzschnmelze liegt

35

bei ca. 339°C.

Die Pumpleistung beträgt ca. 6200 m³ Salzschnmelze/h.

Das Reaktionsgasausgangsgemisch wird dem Reaktor mit einer Temperatur von 300°C zugeführt.

5

Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch:

ca. 69000 Nm³/h.

10

Kontaktrohrbeschickung (von oben nach unten):

Zone A: 50 cm

Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser)

15

Zone B: 100 cm

Katalysatorbeschickung mit einem homogenen Gemisch aus 30 Gew.-% an Steatit-Ringen der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Vollkatalysator aus Zone C).

20

Zone C: 170 cm

Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (5 mm x 3 mm x 2 mm = Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957.

25

30 2. Beschreibung der Zwischenkühlung

Das die erste Reaktionsstufe verlassende Produktgasgemisch wird zum Zweck der Zwischenkühlung durch einen mit einer Salzschnmelze aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat und 40 Gew.-% Natriumnitrit gekühlten Einzonen-Rohrbündelwärmetauscher aus ferritischem Stahl geführt, der unmittelbar an den Reaktor angeflanscht ist. Der Abstand des unteren Rohrbodens des Reaktors zum oberen Rohrboden des Kühlers beträgt dabei 10 cm. Die Salzschnmelze und das Produktgasgemisch werden dabei über den Wärmetauscher betrachtet im Gegenstrom geführt. Das Salzbad selbst fließt in gleicher Weise wie im Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor mäanderförmig um die Kühlrohre, durch die das Produktgasgemisch geleitet wird. Die Länge der Kühlrohre beträgt 1,65 m, ihr Innendurchmesser liegt bei 2,6 cm und ihre Wanddicke ist 2,5 mm. Die Anzahl der Kühlrohre beläuft sich auf 8000. Der Durchmesser des Wärmetauschers beträgt 7,2 m.

35

40

Sie sind mit einheitlicher Rohrteilung gleichmäßig über den Querschnitt verteilt.

5 In den Eingang der Kühlrohre (in Strömungsrichtung) sind Spiralen aus Edelstahl eingeführt, deren Querschnitt nahezu dem der Kühlrohre entspricht. Sie dienen der Verbesserung des Wärmeübergangs.

10 Das Produktgasgemisch verläßt den Zwischenkühler mit einer Temperatur von etwa 250°C. Anschließend wird ihm bei Bedarf komprimierte Luft, die eine Temperatur von 140°C aufweist, zugemischt.

Das dabei erhaltene Beschickungsgasgemisch wird mit einer Temperatur von 220°C - 250°C dem Einzonen-Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor der zweiten Stufe zugeführt.

15 3. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen in der zweiten Stufe

Es wird ein Einzonen-Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor verwendet, der mit jenem der ersten Stufe baugleich ist.

20 Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch werden über den Reaktor betrachtet im Gegenstrom geführt. Die Salzschnmelze tritt unten ein, das Reaktionsgasgemisch oben.

Die Eintrittstemperatur der Salzschnmelze beträgt am Anfang ca. 265°C. Die Austrittstemperatur der Salzschnmelze liegt bei ca. 267°C. Die Pumpleistung beträgt 6200 m³ Salzschnmelze/h.

25 Die Belastung mit Beschickungsgasgemisch liegt bei etwa 75000 Nm³/h.

Die Kontaktrrohrbeschickung
(von oben nach unten) ist:

30 Zone A:
20 cm Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

35 Zone B:
100 cm Katalysatorbeschickung mit einem homogenen Gemisch aus 30 Gew.-% an Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Schalenkatalysator aus Zone C.

40 Zone C:
200 cm Katalysatorbeschickung mit ringförmigem (ca. 7 mm x 3 mm x 4 mm) Schalenkataly-

sator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928.

- 5 B) Anstelle der Einzonen-Vielkontaktröhr-Festbettreaktoren können auch die Zweizonen-Vielkontaktröhr-Festbettreaktoren gemäß der DE-A 19910506 und der DE-A 19910508 und die in diesen Schriften genannten Verfahrensbedingungen angewendet werden.
- 10 C) Sowohl in der Ausführung II. A) als auch in der Ausführung II. B) kann als Erststufenkatalysator auch der Katalysator gemäß Beispiel 3 der DE-A 10046957 und als Zweitstufenkatalysator ein Katalysator gemäß der DE-A 19815281 verwendet werden. Das volumenspezifische Aktivitätsprofil wird dabei beibehalten.

15 In den Ausführungen II. A, B, C wird mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der folgenden Zusammensetzung beschickt:

6,0 Vol-% Propen
60 Vol-% Luft und
34 Vol-% H₂O.

20

Nach dem Zwischenkühler kann sowohl Luft zugegeben werden (so dass das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Acrolein im Beschickungsgasgemisch der zweiten Stufe 1,6 beträgt) oder auch auf eine Luftzugabe verzichtet werden. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute A^{AA} an Acrylsäure, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 89 mol-%.

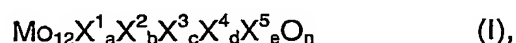
25

Alternativ können für die beiden Verfahrensvarianten (mit oder ohne Sekundärluftzusatz) auch Reaktionsgasausgangsgemische der Zusammensetzung gemäß Example 1 der EP-A 990 636, oder gemäß Example 2 der EP-A 990 636, oder gemäß Example 3 der EP-A 1 106 598, oder gemäß Example 26 der EP-A 1 106 598, oder gemäß
30 Example 53 der EP-A 1 106 598 als Reaktionsgasausgangsgemisch verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über eine erste Festbettkatalysatorschüttung,

- deren Katalysatorformkörper ringförmig sind,
- deren Aktivmasse wenigstens ein Multimetalloxid I der allgemeinen Formel



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Bi, Co und Ni,

X^2 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,

X^3 = wenigstens eines der beiden Elemente Fe und Cr,

X^4 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend K, Cs und Sr,

X^5 = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Si, Al und Zr,

a = 5 bis 10,

b = 0 bis 4,

c = 2 bis 5,

d = 0,02 bis 0,15,

e = 0,5 bis 4, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

ist,

- deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die erste Festbettkatalysatorschüttung entweder konstant ist oder wenigstens einmal zunimmt, und
- deren Aktivmassenzusammensetzung sich über die erste Festbettkatalysatorschüttung nicht verändert,

39

führt, dass der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen ≥ 90 mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch direkte Kühlung, oder durch indirekte Kühlung, oder durch direkte und indirekte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls Sekundärgas in Form von molekularem Sauerstoff, oder Inertgas, oder molekularem Sauerstoff und Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über eine zweite Festbettkatalysatorschüttung,

- deren Katalysatorformkörper ringförmig sind,
- deren Aktivmasse wenigstens ein Multimetalloxid II der allgemeinen Formel



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^6 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,

X^7 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Sb, Cu, Ni und Fe,

f = 1 bis 5,

g = 1 bis 2,

h = 1 bis 4, und

m = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

ist,

- deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches über die zweite Festbettkatalysatorschüttung wenigstens einmal zunimmt, und
- deren Aktivmassenzusammensetzung sich über die zweite Festbettkatalysatorschüttung nicht verändert,

40

führt, dass der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die Selektivität S^{AA} der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt,

5 das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 aus

6 bis 15 Vol.-% Propen,
4 bis 20 Vol.-% Wasser,
10 ≥ 0 bis 10 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedenen Bestandteilen,

soviel molekularem Sauerstoff, dass das molare Verhältnis von enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem molekularem Propen 1,5 bis 2,5 beträgt,

15 und als Restmenge bis zur 100 Vol.-% Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff

zusammengesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 6 bis 15 Vol.-% Wasser enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 ≥ 0 bis 5 Vol.-% an von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

25

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 aus

30 7 bis 11 Vol.-% Propen,
6 bis 12 Vol.-% Wasser,
 ≥ 0 bis 5 Vol.-% von Propen, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff verschiedenen Bestandteilen,

35 soviel molekularem Sauerstoff, dass das molare Verhältnis von enthaltenem molekularem Sauerstoff zu enthaltenem molekularem Propen 1,6 bis 2,2 beträgt,

und als Restmenge bis zur 100 Vol.-% Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff

40 zusammengesetzt ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 X^1 = wenigstens eines der beiden Elemente Bi und Co,
 X^2 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,
 X^3 = Fe,
 X^4 = wenigstens eines der beiden Elemente K und Cs,
 X^5 = wenigstens eines der beiden Elemente Si und Zr,
 a = 6 bis 8,
10 b = ≥ 0 bis 2,5,
 c = 2 bis 4,
 d = 0,04 bis 0,1, und
 e = 1 bis 3.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
- X^6 = wenigstens eines der beiden Elemente W und Nb,
 X^7 = wenigstens eines der beiden Elemente Cu und Sb,
 f = 2 bis 4,
20 g = 1 bis 2, und
 h = 1 bis 3.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 25 Katalysatorformkörper der ersten Festbettkatalysatorschüttung ringförmige Vollkatalysatoren sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
- Katalysatorformkörper der zweiten Festbettkatalysatorschüttung ringförmige Schalenkatalysatoren sind.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ringgeometrie der Katalysatorformkörper in beiden Festbettkatalysatorschüttungen folgende Abmessungen aufweist:
- 35 - 2 bis 11 mm für den Ringaußendurchmesser,
 - 2 bis 11 mm für die Ringlänge und
 - 1 bis 5 mm für die Wandstärke des Rings.
- 40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorformkörper der zweiten Festbettkatalysatorschüttung ringförmige

42

Schalenkatalysatoren sind, deren Trägerringe eine Länge von 2 bis 10 mm, einen Außendurchmesser von 2 bis 10 mm und eine Wanddicke von 1 bis 4 mm aufweisen.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorformkörper der ersten Festbettkatalysatorschüttung ringförmige Vollkatalysatoren sind, für die gilt, dass der Innendurchmesser das 0,1- bis 0,7-fache des Außendurchmessers und die Länge das 0,5- bis 2-fache des Außendurchmessers beträgt.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorformkörper der zweiten Festbettkatalysatorschüttung ringförmige Schalenkatalysatoren sind, deren Aktivmassenanteil 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Festbettkatalysatorschüttung in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches wie folgt strukturiert ist:
- 20 zunächst auf einer Länge von 10 bis 60 % der Gesamtlänge der ersten Festbettkatalysatorschüttung ein homogenes Gemisch aus Katalysatorformkörpern und Verdünnungsformkörpern und anschließend bis zum Ende der Länge der ersten Festbettkatalysatorschüttung eine unverdünnte Schüttung der selben Katalysatorformkörper.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper am homogenen Gemisch 10 bis 40 Gew.-% beträgt.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass sich das homogene Gemisch auf eine Länge von 20 bis 40 % der Gesamtlänge der ersten Festbettkatalysatorschüttung erstreckt.
- 35 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper am homogenen Gemisch 20 bis 40 Gew.-% beträgt.
- 40 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Festbettkatalysatorschüttung in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches wie folgt strukturiert ist:

43

- zunächst auf einer Länge von 10 bis 60 % der Gesamtlänge der zweiten Festbettkatalysatorschüttung ein homogenes Gemisch aus Katalysatorformkörpern und Verdünnungsformkörpern und anschließend bis zum Ende der Länge der zweiten Festbettkatalysatorschüttung eine unverdünnte Schüttung der selben Katalysatorformkörper.
- 5
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper am homogenen Gemisch der zweiten Festbettkatalysatorschüttung 10 bis 50 Gew.-% beträgt.
- 10
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass sich das homogene Gemisch der zweiten Festbettkatalysatorschüttung auf eine Länge von 20 bis 40 % der Gesamtlänge der zweiten Festbettkatalysatorschüttung erstreckt.
- 15
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Verdünnungsformkörper am homogenen Gemisch der zweiten Festbettkatalysatorschüttung 20 bis 45 Gew.-% beträgt.
- 20
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionsstufe und die zweite Reaktionsstufe in einem gemeinsamen Rohrbündelreaktor durchgeführt werden.
- 25
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionsstufe und die zweite Reaktionsstufe in zwei hintereinandergeschalteten Rohrbündelreaktoren durchgeführt werden.
- 30
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der ersten Reaktionsstufe 300 bis 380°C und die in der zweiten Reaktionsstufe 220 bis 310°C beträgt.